

"COPOLIMERO ALEATORIO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS EXTRUIDOS TRANSPARENTES"

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención está relacionada con las técnicas empleadas en la obtención de composiciones poliméricas utilizadas en la Industria del Plástico, y más particularmente, está relacionada con un copolímero aleatorio para la fabricación de productos extruidos transparentes.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 En la actualidad, para los vendedores o fabricantes de diversos productos tales como alimentos o juguetes, entre otros, es imprescindible el mostrar y proteger sus productos utilizando para ello empaques que además de ser transparentes sean rígidos. Estas características físicas de transparencia y rigidez de los materiales de empaque, además de permitir al público consumidor el observar los productos que van a comprar, le
15 brindan una adecuada protección a dichos productos evitando su deterioro.

Los mencionados empaques son comúnmente conocidos en el medio como empaques de burbuja o ampolla ("blisters"), los cuales se fabrican a base de láminas poliméricas extruidas, y pueden ser clasificados en cuatro grandes grupos de acuerdo con los polímeros a partir de los cuales son producidos, dichos grupos siendo los
20 siguientes:

- a) Empaques fabricados a base de poliestireno biorientado (BOPS),
- b) Empaques fabricados de PVC o PET,
- c) Empaques fabricados de mezclas de poliestireno cristal (GPPS) con
25 copolímeros de estireno-butadieno (SBC); y
- d) Empaques fabricados de copolímeros de estireno-metil metacrilato (SMMA) con copolímeros de estireno-butadieno (SBC).

En relación con los grupos mencionados anteriormente, no todos cumplen de manera satisfactoria con las características de transparencia y rigidez que son
30 requeridas, ya que por ejemplo los empaques fabricados a base de poliestireno biorientado (BOPS) presentan características de transparencia aceptables, y sin embargo, son demasiado rígidos lo cual los vuelve demasiado frágiles haciendo que el empaque se rompa fácilmente.

Los empaques fabricados a base de PVC o PET presentan características
35 aceptables de transparencia y se destacan por tener una rigidez muy elevada que en lugar de ser una ventaja más bien llega a ser una desventaja ya que el consumidor debe

realizar grandes esfuerzos para tratar de abrir un empaque fabricado con estos materiales, llegando algunas veces a ser necesario el uso de objetos punzo-cortantes para abrir el empaque poniendo en riesgo tanto al consumidor como al producto contenido en el interior de dichos empaques.

5 Por lo que respecta a los empaques fabricados a base de poliestireno cristal (GPPS) con copolímeros de estireno-butadieno (SBC), se puede mencionar que los mismos no son tan rígidos como aquellos fabricados de PVC o PET, sin embargo, presentan problemas de transparencia, debido a que el poliestireno cristal tiene un índice de refracción distinto al presentado por los copolímeros de estireno-butadieno, haciendo
10 que la mezcla SBC/GPPS sea incompatible ópticamente.

Finalmente, los empaques fabricados a base de polímeros de estireno-metil metacrilato (SMMA) con copolímeros de estireno-butadieno (SBC) presentan características aceptables de transparencia y tienen una rigidez no tan elevada como aquella de los empaques de PVC o PET. No obstante lo anterior, la composición
15 polimérica de SMMA/SBC presenta problemas cuando se somete a procesos de extrusión para formar las láminas o películas, que posteriormente son termoformadas para obtener los empaques, particularmente se presenta el fenómeno conocido como fractura en fundido ("melt fracture") provocando que las características de transparencia requeridas en los empaques se vean disminuidas ya que dichas láminas presentan un
20 emblanquecimiento (haze), inclusive se pueden observar ondulaciones que distorsionan la forma y el color de los productos contenidos en los empaques.

Con respecto del fenómeno de fractura en fundido anteriormente mencionado, vale la pena señalar que en muchos procesos continuos para la fabricación de artículos de plástico, el polímero se funde y se hace pasar a través de un dado de
25 extrusión. Las propiedades del producto fabricado, incluyendo la morfología desarrollada durante el enfriamiento y solidificación del polímero, dependen en gran parte de los esfuerzos y orientación inducidos durante la extrusión. La mayoría de los polímeros comerciales poseen pesos moleculares lo suficientemente grandes como para que las cadenas de polímero estén enredadas en el fundido, provocando un comportamiento de
30 flujo sensiblemente distinto a aquel presentado por los líquidos de bajo peso molecular.

La mayoría de los polímeros lineales presentan inestabilidades durante la extrusión cuando los mismos son sometidos a esfuerzos suficientemente grandes. La primera manifestación de inestabilidad es la aparición de distorsiones en la superficie del extruido, en ocasiones acompañada de flujo oscilatorio, a este fenómeno se le conoce
35 como fractura en fundido y es causado por pulsaciones rápidas en la presión del fluido y pequeñas rupturas en la superficie del material extruido, debido al rompimiento de la

adhesión entre el polímero y la pared del dado de extrusión. Dicho en otras palabras, existe un deslizamiento de la superficie del polímero extruido con respecto a la masa del polímero fundido. La superficie del polímero no puede fluir tan rápido como para mantenerse con la masa del producto extruido ocurriendo una fractura en el producto fundido que provoca una pérdida en las propiedades superficiales del producto extruido, dicha pérdida de propiedades siendo muy notoria cuando se desea fabricar láminas o películas transparentes.

Por lo general, las inestabilidades comienzan en la pared del dado cerca de la entrada de éste. Asimismo, se ha observado que el material con el que está construido el dado influye en la aparición de inestabilidades.

A fin de evitar la fractura en fundido, se han intentado una serie de medidas tales como cambiar las condiciones de proceso, cambiar el equipo o el polímero utilizado. Algunas de las soluciones que hasta ahora han dado mejores resultados son las de agregar un aditivo para reducir la fricción entre el dado de extrusión y el fluido, o bien, mezclar un polímero de alto peso molecular con otro de menor peso molecular para bajar la viscosidad, y así reducir los esfuerzos cortantes en el dado. Sin embargo, en aplicaciones comerciales tal como la fabricación de empaques no siempre es factible cambiar las formulaciones.

De igual manera, en el estado de la técnica se encuentra la patente Norteamericana No. 5,854,352, la cual se refiere a la reducción de la fractura en fundido en la extrusión de polietileno lineal de baja densidad mediante el uso de un aditivo para el procesamiento, dicho aditivo consiste de una mezcla de un polímero acrílico termoplástico y un fluoropolímero. De manera más específica, el aditivo para el procesamiento es una mezcla homogénea de un copolímero estireno-metacrilato de metilo y un copolímero termoplástico de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno. La composición del copolímero de estireno y metacrilato de metilo es de 45 a 80% en peso de estireno combinado y de 20 a 55 % en peso de metacrilato de metilo.

Volviendo a las composiciones del tipo SMMA/SBC, que al ser extruidas presentan el problema de fractura en fundido, se puede mencionar a la patente Norteamericana No. 4,080,406 la cual se refiere a una composición de estireno que comprende el producto de una reacción de polimerización de: a) 100 partes en peso de una mezcla monomérica que comprende de 25 a 75% de un monómero vinil aromático; de 5 a 70% de metacrilato de metilo o etilo; y de 5 a 60% en peso de un alquil metacrilato que tiene por lo menos cuatro átomos en el grupo alquilo; y, b) de aproximadamente 2 a 30 partes en peso de un hule que se selecciona del grupo que consiste de butadieno y un copolímero de bloque de butadieno y estireno.

De manera similar, la patente Norteamericana No. 4,680,337 describe una composición que comprende de 25 a 75 partes en peso de monómeros estirénicos; de 7 a 30 partes en peso de acrilato de butilo; de 10 a 50 partes en peso de metil metacrilato; y de 2 a 20% de un copolímero dibloque o tribloque de estireno.

5 Es importante mencionar que en las patentes Norteamericanas Nos. 4,080,406 y 4,680,337, las composiciones de SMMA/SBC son obtenidas desde un sólo proceso de síntesis, es decir, todos los componentes incluyendo los copolímeros dibloque o tribloque de estireno son polimerizados en conjunto. Este proceso hace que el producto final no sea adecuado para fabricar láminas extruidas transparentes, toda vez que se
10 presenta el fenómeno de fractura en fundido. En consecuencia, las composiciones de dichos documentos sólo pueden ser utilizadas en procesos de inyección.

Como puede apreciarse de lo anteriormente expuesto, los grupos de materiales conocidos en la actualidad para la fabricación de empaques que requieren ser transparentes y al mismo tiempo rígidos presentan grandes inconvenientes, ya que
15 ninguno de ellos satisface de manera adecuada dichas características de transparencia y rigidez. Algunos de ellos presentan buena transparencia pero son frágiles; mientras que otro de ellos es demasiado rígido presentando problemas ya que al pretender abrirlo se hace necesario el uso de objetos punzo-cortantes. Asimismo, otro de los mencionados grupos no tiene ni buena transparencia, así como tampoco tiene la suficiente rigidez; y, el
20 último de los grupos tiene la desventaja de presentar el fenómeno de la fractura en fundido; siendo éste un gran problema visual.

Por otro lado, en el estado de la técnica no se encuentra descrita una composición polimérica del tipo SMMA/SBC que por sí misma no presente el fenómeno de fractura en fundido al momento de ser sometida a procesos de extrusión, fenómeno
25 que es necesario evitar en la fabricación de empaques tipo burbuja o ampolla en los que se requieren grandes características de transparencia.

Por consecuencia de lo anterior, se ha buscado suprimir los inconvenientes que presentan las composiciones poliméricas utilizados en la actualidad para la fabricación de productos extruidos transparentes, desarrollando un copolímero aleatorio,
30 el cual al ser mezclado con copolímeros de SBC u otros copolímeros de estireno, pueda ser sometido a procesos de extrusión sin que la mezcla presente el fenómeno de fractura en fundido, obteniendo láminas o películas útiles para la fabricación de empaques con excelentes características de transparencia y rigidez.

OBJETOS DE LA INVENCION

Teniendo en cuenta los defectos de la técnica anterior, es un objeto de la presente invención proveer un copolímero aleatorio que al ser mezclado con copolímeros del tipo SBC u otros copolímeros de estireno permita su aplicación en procesos de extrusión sin que se presente el fenómeno de fractura por fundido.

Es un objeto más de la presente invención es proveer un copolímero aleatorio que permita la obtención de láminas y películas con excelentes características de transparencia y rigidez.

Es aún otro objeto más de la presente invención, proveer un copolímero aleatorio que pueda ser utilizado en la fabricación de empaques tipo burbuja o ampolla.

Sigue siendo un objeto más de la presente invención, proveer una copolímero aleatorio que no requiere de la adición de aditivos u otras composiciones para evitar la aparición del fenómeno de fractura en fundido.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Se ha encontrado sorprendentemente que un copolímero aleatorio de monómeros vinil aromáticos, metacrílicos y acrílicos, puede ser mezclado con copolímeros de bloque de estireno, presentando propiedades adecuadas para ser utilizado en procesos de extrusión que permiten la fabricación de películas, láminas delgadas y placas, en donde dichos productos de extrusión son ideales para la obtención de empaques tipo burbuja o ampolla con características de transparencia y rigidez que cumplen satisfactoriamente lo requerido para dichos empaques.

De manera general, el copolímero aleatorio de la presente invención comprende: (a) por lo menos un monómero vinil aromático en una concentración que va desde 75 hasta 95% en peso, en donde el monómero vinil aromático se selecciona del grupo que consiste de monómeros de estireno, α -metil estireno, p-metil estireno, ter-butil estireno, 2,4 di-metil estireno, y sus derivados bromados o clorados, utilizándose preferiblemente estireno; (b) por lo menos un monómero de metacrilato de alquilo en una concentración de hasta 15% en peso, en donde la porción alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, dicho monómero de metacrilato de alquilo se selecciona del grupo que consiste de monómeros de metacrilato de metilo, etilo, propilo o butilo, utilizándose preferiblemente metacrilato de metilo; y, (c) por lo menos un monómero de acrilato de alquilo en una concentración de hasta 25% en peso, en donde la porción alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono, dicho monómero de acrilato de alquilo se selecciona del grupo que consiste de monómeros de acrilato de metilo, etilo o butilo, utilizándose preferiblemente acrilato de butilo.

En una modalidad alternativa de la presente invención, el copolímero aleatorio comprende de 83 a 95% en peso de por lo menos un monómero vinil aromático. Asimismo, se prefiere que el copolímero aleatorio tenga un porcentaje en peso de monómeros de metacrilato de hasta 10%. Adicionalmente, en otra modalidad alternativa, el copolímero aleatorio comprende hasta 7% en peso de por lo menos un monómero de acrilato de alquilo.

Asimismo, en una modalidad particularmente específica de la presente invención, el copolímero aleatorio comprende: (a) de 87 a 95% en peso de estireno; (b) de 5 a 10% en peso de metacrilato de metilo; y, (c) hasta 3% en peso de acrilato de butilo.

Las propiedades que presenta el copolímero aleatorio para productos extruidos transparentes de la presente invención son:

Peso molecular promedio en número (M_n): de 70,000 a 140,000;

Peso molecular promedio en peso (M_w): de 140,000 a 270,000;

Polidispersidad: de 2.0 a 2.8; e,

Índice de fluidez: de 2 a 20 g/10min.

características que aunadas a su composición lo hacen adecuado para ser usado en combinación con otros copolímeros sin que se presente el fenómeno de fractura en fundido, y en consecuencia, obtener películas y láminas delgadas, las cuales, por ejemplo, pueden tener un espesor 0.010" a 0.080" (0.254 a 2.032 mm), presentando propiedades superficiales y ópticas excelentes que les permite ser termoformadas para producir preferentemente empaques tipo burbuja o ampolla.

El copolímero aleatorio que se describe en la presente invención, puede ser obtenido a través de un procedimiento que incluye las etapas de: a) en un reactor con agitación continua se adiciona una solución de monómeros vinil aromáticos, metacrílicos y acrílicos, dicho reactor operando a una temperatura de aproximadamente 120°C y un tiempo de residencia de aproximadamente 2 horas; b) a continuación, la mezcla obtenida se hace pasar a un reactor tubular a una temperatura de salida de aproximadamente 160°C y un tiempo de residencia de 1 hora, obteniéndose el copolímero aleatorio de la presente invención, mientras que los monómeros no convertidos se retiran por devolatilización en una cámara de vacío; y, (c) el copolímero aleatorio obtenido del reactor tubular se transforma en pellets, los cuales posteriormente son procesados para obtener diversos artículos. En este particular, será evidente para los expertos en el arte que el copolímero aleatorio de la presente invención también puede ser obtenido por otros procedimientos tal como una polimerización en masa-suspensión, en suspensión, etc.

Por otra parte, se ha encontrado sorprendentemente que una mezcla del copolímero aleatorio de la presente invención con copolímeros dibloque o tribloque que contienen monómeros de estireno es particularmente adecuada para la fabricación de productos extruidos con buenas características de transparencia y rigidez, la mezcla polimérica comprende: (a) de 1 a 75% en peso del copolímero aleatorio de la presente invención; y, (b) de 25 a 99% en peso de por lo menos un copolímero dibloque o tribloque que contiene estireno o mezclas de los mismos.

El copolímero dibloque o tribloque que contiene estireno se selecciona del grupo que consiste de copolímeros estireno-butadieno, estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno, estireno-isopreno-estireno y sus derivados parcialmente hidrogenados, utilizándose preferiblemente un copolímero dibloque de estireno-butadieno con un contenido de aproximadamente 15 a 35% en peso de butadieno.

A fin de que la anterior mezcla polimérica pueda ser utilizada en procesos de extrusión, los copolímeros dibloque o tribloque que contienen estireno, así como sus mezclas, deben tener un peso molecular promedio en número (Mn) mínimo de 70,000 y un peso molecular promedio en peso (Mw) mínimo de 120,000.

Esta mezcla polimérica es particularmente adecuada para fabricar películas y láminas delgadas mediante procesos de extrusión, por ejemplo, se pueden obtener láminas de entre 0.010" a 0.080" de espesor (0.254 a 2.032 mm) con propiedades superficiales y ópticas excelentes que se pueden termoformar para producir preferentemente empaques tipo burbuja o ampolla.

Es importante mencionar que la mezcla polimérica se obtiene al mezclar pellets del copolímero aleatorio descrito en cualquiera de las modalidades de la presente invención con pellets de copolímeros dibloque o tribloque que contienen estireno, en donde la mezcla de pellets de ambos componentes se co-extruye a su vez para así obtener pellets de la mezcla polimérica.

El copolímero aleatorio de la presente invención y las mezclas que pueden ser obtenidas incluyendo al mismo serán más claramente ilustradas por medio de los ejemplos que a continuación se describen, los cuales se presentan con propósitos meramente ilustrativos, por lo que no la limitan.

EJEMPLOS 1-7**Preparación del copolímero aleatorio**

Se prepararon 7 diferentes soluciones de monómeros vinil aromáticos, metacrílicos y acrílicos de acuerdo con las formulaciones detalladas en la tabla 1. Cada una de estas soluciones se alimentó a un reactor con agitación continua operando a una temperatura de 120°C y un tiempo de residencia de aproximadamente 2 horas; a continuación la mezcla del copolímero y monómeros sin reaccionar obtenida se pasó a un reactor tubular operando a una temperatura de salida de 160°C y un tiempo de residencia de 1 hora, obteniéndose finalmente el copolímero aleatorio; y los monómeros no convertidos se retiraron por devolatilización en una cámara de vacío. Posteriormente, del producto obtenido se formaron pellets. Asimismo se caracterizó la distribución de pesos moleculares (Tabla 2).

Tabla 1

Copolímero	Estireno (% en peso)	Metil Metacrilato (% en peso)	Monómero de acrilato de alquilo (% en peso)	Iniciador
CP01	90	10	0	0.012
CP02	80	20	0	0.012
CP03	85	0	15 ⁽²⁾	0.018
CP04	90	0	10 ⁽³⁾	0.018
CP05	90	8	2 ⁽³⁾	0.015
CP06	88	10	2 ⁽¹⁾	0.012
CP07	90	8	2 ⁽²⁾	0.015

Los superíndices (1), (2) y (3) indican acrilato de metilo, etilo y butilo, respectivamente.

Tabla 2

Copolímero	Peso molecular promedio en número, Mn	Peso molecular promedio en peso Mw
CP01	108,527	237,887
CP02	129,964	238,331
CP03	118,776	236,638
CP04	89,567	180,233
CP05	126,073	243,637
CP06	135,434	242,931
CP07	127,929	241,406

Preparación de las mezclas poliméricas:

Cada uno de los copolímeros aleatorios descritos anteriormente fue mezclado con un copolímero en bloque con una composición de 75% de estireno y 25% de butadieno, producido por Chevron Phillips, en una proporción de 60/40% en peso y se co-extruyeron en una extrusora de doble husillo, usando un perfil de temperaturas mostrado en la tabla 3, para obtener pellets de la mezcla polimérica.

Tabla 3

		Temperatura Inicial
Temperatura Melt		216°C
Temperatura de las Zonas de Calentamiento del Barril		
	Garganta	188°C
	Centro	204°C
	Boquilla	216°C

Fabricación de láminas:

Con los pellets obtenidos de la mezcla polimérica se prepararon láminas de 0.030" (0.762mm) en una laminadora Killions Modelo XX. Durante la fabricación de las láminas no se observó en ningún momento el fenómeno de fractura en fundido, a excepción de las láminas fabricadas con el copolímero CP02, el cual tiene un contenido de 20% en peso de metil metacrilato, valor que es mayor al límite superior que debe tener este componente en el copolímero aleatorio de la presente invención. La tabla 4 resume las propiedades medidas a partir de estas láminas.

Tabla 4

	Tensión al cede DM	Tensión a la Ruptura DM	Elonga- ción a la ruptura (DM)	Tensión al cede DT	Tensión a la Ruptura DT	Elongación a la ruptura (DT)	Transmi- tancia
	PSI (kg/cm ²)	PSI (kg/cm ²)	%	PSI kg/cm ²)	PSI kg/cm ²)	%	%
CP01	4,885 (343.45)	3,690 (259.43)	47	3,855 (271.03)	3,300 (232.01)	120	85.55
CP02	4,570 (321.30)	3,340 (234.83)	60	3,730 (262.24)	3,520 (247.48)	116	82.35

CP03	4,360 (306.54)	3,160 (222.17)	67	3,570 (251.00)	3,300 (232.01)	160	84.63
CP04	5,321 (374.10)	3,540 (248.89)	32	3,600 (253.11)	2,960 (208.11)	124	84.50
CP05	5,260 (369.81)	3,480 (244.67)	41	4,100 (288.26)	3,350 (235.53)	84	85.52
CP06	4,630 (325.52)	3,000 (210.92)	44	3,640 (255.92)	3,230 (227.09)	134	84.97
CP07	4,960 (348.72)	4,570 (321.30)	27	3,740 (262.95)	3,555 (249.94)	80	84.81

En donde:

DM = Dirección longitudinal

DT = Dirección transversal

5 Asimismo, con estas láminas se fabricaron diversos productos tales como empaques tipo burbuja o ampolla y empaques para productos frescos, vasos desechables, entre otros, los cuales presentaron una transparencia y rigidez muy aceptables.

EJEMPLO 8

10 Se preparó un copolímero aleatorio con 85% de estireno, 12% de metacrilato de metilo y 5% de acrilato de butilo. El peso molecular promedio M_n del copolímero obtenido fue de 80,000, con un flujo melt de 6 gr/10 min.

Este copolímero se mezcló de la manera descrita en los ejemplos 1-7 con cada uno de los siguientes copolímeros en bloque de estireno y butadieno (SBC):

- 15 a) un SBC de Kraton Polymers con peso molecular M_n de 92,000 y un contenido de polibutadieno, medido vía RMN, de 25.7%
- b) un SBC de BASF, con 106,000 de peso molecular M_n y 27.3% de polibutadieno, medido vía RMN.

20 Con los pellets obtenidos de estas mezclas se fabricaron láminas de 0.030" (0.762mm) de espesor sin que se presentara en ningún momento el fenómeno de fractura en fundido. Las láminas fueron sometidas a procesos de termoformado en un máquina Blisteadora Marca Tommy Nielsen Modelo 501 F de 8 cavidades obteniéndose un termoformado para empaques tipo burbuja o ampolla con una 88% de transmitancia a 560 nm, medido en un equipo Datacolor. Las condiciones de termoformado y sellado fueron las

25 siguientes (se anexan condiciones de operación para un material comúnmente usado en la fabricación de empaques tipo burbuja o ampolla, específicamente, PVC).

	Variable	Unidad	PVC	Ejemplo 8
	Tiempo de contacto	seg	2	2
	Tiempo de formado	seg	2	2
	Tiempo de sellado	seg	3	4
5	Temperatura de horno:	°C	118	110
	Presión de sellado:	kg/cm ²	7.5	7.5

10 Los empaques tipo burbuja o ampolla obtenidos con este copolímero muestran una mejor transparencia que el PVC, aunque éstos últimos tienen una mayor rigidez.

Asimismo, con estas láminas se fabricaron diversos productos tales como empaques tipo burbuja o ampolla y empaques para productos frescos, vasos desechables, entre otros, los cuales presentaron características satisfactorias en transparencia y rigidez.

15 De conformidad con lo anteriormente descrito, se podrá observar que el copolímero aleatorio de la presente invención ha sido ideado para procesos de extrusión en la fabricación de películas, láminas delgadas y placas, con la ventaja de que al someterlo a dichos procesos de extrusión no se presenta el fenómeno de fractura en fundido, y será evidente para cualquier experto en la materia que las modalidades descritas anteriormente son únicamente ilustrativas más no limitativas de la presente invención, toda vez que son
20 posibles numerosos cambios de consideración en sus detalles sin apartarse del alcance de la invención, como pueden ser la selección de los monómeros vinil aromáticos, alquil metacrilicos y alquil acrilicos, entre otros; asimismo, será evidente que este mismo copolímero puede ser sometido a procesos de inyección para la fabricación de otros artículos transparentes.

25 Aún cuando se ha descrito y ejemplificado una modalidad específica de la presente invención, debe hacerse hincapié en que son posibles numerosas modificaciones a la misma. Por lo tanto, la presente invención no deberá considerarse como restringida excepto por lo que exija la técnica anterior y por el alcance de las reivindicaciones anexas.

NOVEDAD DE LA INVENCION
REIVINDICACIONES

1.- Un copolímero aleatorio caracterizado porque comprende: a) por lo
5 menos un monómero vinil aromático en una concentración que va desde 75 a 95% en
peso; b) por lo menos un monómero de metacrilato de alquilo en una concentración de
hasta 15% en peso, en donde la porción alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y, c)
por lo menos un monómero de acrilato de alquilo en una concentración de hasta 25% en
10 peso, en donde la porción alquilo tiene de 1 a 4 átomos de carbono.

2.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizado además porque comprende de 83 a 95% en peso de por lo menos un
monómero vinil aromático.

3.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizado además porque comprende hasta 10% en peso de por lo menos un
15 monómero de acrilato de alquilo.

4.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizado además porque comprende hasta 7% en peso de por lo menos un
monómero de acrilato de alquilo.

5.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 1,
20 caracterizado además porque el monómero vinil aromático se selecciona del grupo que
consiste de monómeros de estireno, α -metil estireno, p-metil estireno, ter-butyl estireno,
2,4 di-metil estireno, y sus derivados bromados o clorados.

6.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 5,
caracterizado además porque el monómero vinil aromático es estireno.

7.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 1,
25 caracterizado además porque el monómero de metacrilato de alquilo se selecciona del
grupo que consiste de monómeros de metacrilato de metilo, etilo o butilo.

8.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 7,
caracterizado además porque el monómero de metacrilato de alquilo es metacrilato de
30 metilo.

9.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 1,
caracterizado además porque el monómero de acrilato de alquilo se selecciona del grupo
que consiste de monómeros de acrilato de metilo, etilo o butilo.

10.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 9,
35 caracterizado además porque el monómero de acrilato de alquilo es acrilato de butilo.

11.- Un copolímero aleatorio de conformidad con las reivindicaciones 6, 8 y 10, caracterizado además porque comprende: (a) de 87% a 95% en peso de estireno; (b) de 5% a 10% en peso de metacrilato de metilo; y, (c) hasta 3% en peso de acrilato de butilo.

5 12.- Un copolímero aleatorio de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque tiene un peso molecular promedio en número (M_n) de 70,000 a 140,000; un peso molecular promedio en peso (M_w) de 140,000 a 270,000; una polidispersidad de 2.0 a 2.8; y, un índice de fluidez; de 2 a 20 g/10 min.

10 13.- Una mezcla polimérica caracterizada porque comprende: (a) de 1 a 75% en peso del copolímero aleatorio tal como se reclama en la reivindicación 1; y, (b) de 25 a 99% en peso de por lo menos un copolímero dibloque o tribloque que contiene monómeros de estireno ó mezclas de los mismos.

15 14.- Una mezcla polimérica de conformidad con la reivindicación 13, caracterizada además porque el copolímero dibloque se selecciona del grupo que consiste de copolímeros estireno-butadieno, estireno-isopreno y sus derivados parcialmente hidrogenados

15.- Una mezcla polimérica de conformidad con la reivindicación 14, caracterizada además porque el copolímero dibloque es estireno-butadieno que contiene de 15 a 35% en peso de butadieno.

20 16.- Una mezcla polimérica de conformidad con la reivindicación 13, caracterizada además porque el copolímero tribloque se selecciona del grupo que consiste de copolímeros estireno-butadieno-estireno, estireno-isopreno-estireno y sus derivados parcialmente hidrogenados

25 17.- Una mezcla polimérica de conformidad con la reivindicación 13, caracterizada además porque el copolímero dibloque o tribloque, y sus mezclas deben tener un peso molecular promedio en número (M_n) mínimo de 70,000 y un peso molecular promedio en peso (M_w) mínimo de 120,000 a fin de dicha mezcla polimérica sea utilizada en procesos de extrusión.

30 18.- Una mezcla polimérica de conformidad con la reivindicación 13, caracterizada además porque la mezcla es utilizable en procesos de extrusión para la fabricación de películas, láminas delgadas o placas, las cuales pueden ser sometidas a un proceso de termoformado para fabricar diversos productos con propiedades superficiales y ópticas excelentes, tal como empaques burbuja o ampolla.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ IB 2003/004087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁷ C08F212/08, C08L25/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁷ C08F, C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

OEPM PAT.EPODOC.WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4772667 A (Harry A. Biletech et al) 20.09.1988, column 1, línea 53 - column 2,	1-18
X	US 4680337 A (Harry A. Biletech et al) 14.07.1987, column 1, línea 50 - column 2,	1-18
A	JP 2002-226663 A (DANIPPON INK & CHEM INC) 14.08.2002, párrafos 1-23.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12th May 2004 (12.05.2004)

Date of mailing of the international search report

25th May 2004 (25.05.2004)

Name and mailing address of the ISA/

SPTO

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ IB 2003/004087

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4772667 A	20.09.1988	EP 0227428 AB US 4680337 A JP 62169812 A JP 6092471 B CA 1268879 A DE 3688502 T	01.07.1987 14.07.1987 27.07.1987 16.11.1994 08.05.1990 05.01.1994
US 4680337 A	14.07.1987	EP 0227428 AB JP 6092471 B US 4772667 A CA 1268879 A DE 3688502 T	01.07.1987 16.11.1994 20.09.1988 08.05.1990 05.01.1994 05.01.1994
JP2002226663 A	14.08.2002	NONE	

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ IB 2003/004087

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ C08F212/08, C08L25/10

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

CIP⁷ C08F, C08L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

OEPMPAT, EPODOC, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	US 4772667 A (Harry A. Biletech et al) 20.09.1988, columna 1, línea 53 - columna 2,	1-18
X	US 4680337 A (Harry A. Biletech et al) 14.07.1987, columna 1, línea 50 - columna 2,	1-18
A	JP 2002-226663 A (DANIPPON INK & CHEM INC) 14.08.2002, párrafos 1-23.	1-18

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

12 Mayo 2004 (12.05.2004)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

25 MAY 2004 25. 05. 2004

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

A. Colomer Nieves

Nº de teléfono + 34 91 3495542

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ IB 2003/004087

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 4772667 A	20.09.1988	EP 0227428 AB US 4680337 A JP 62169812 A JP 6092471 B CA 1268879 A DE 3688502 T	01.07.1987 14.07.1987 27.07.1987 16.11.1994 08.05.1990 05.01.1994
US 4680337 A	14.07.1987	EP 0227428 AB JP 6092471 B US 4772667 A CA 1268879 A DE 3688502 T	01.07.1987 16.11.1994 20.09.1988 08.05.1990 05.01.1994 05.01.1994
JP2002226663 A	14.08.2002	NINGUNO	-----